

**MAKE-UP COSMETIC****Publication number:** JP1160907 (A)**Also published as:****Publication date:** 1989-06-23 JP2567492 (B2)**Inventor(s):** HORINO MASAOKI; ITOU NAMI**Applicant(s):** POLA CHEM IND INC**Classification:****- International:** A61K8/18; A61K8/32; A61Q1/00; A61Q1/02; A61Q1/10; A61Q1/12; A61K8/16; A61K8/92; A61Q1/00; A61Q1/02; A61Q1/12; (IPC1-7): A61K7/02**- European:****Application number:** JP19870319051 19871218**Priority number(s):** JP19870319051 19871218**Abstract of JP 1160907 (A)**

**PURPOSE:** To obtain the title cosmetic not causing make-up disorder with water, sweat, sebum, etc., and separation of cosmetic film, containing coated powder prepared by forming a covering layer consisting of a water repelling and oil repelling agent and/or oil agent and a reactive auxiliary on an activated inorganic powder base by baking.; **CONSTITUTION:** An inorganic powder base such as inorganic pigment, other inorganic powder or a mixture thereof is activated by heat treatment or plasma treatment to give an activated inorganic powder base, which is coated with a covering layer consisting of a water repelling and oil repelling agent (e.g., fluorosilane or urethane bond-containing fluorosilane) and/or an oil agent (e.g., organic titanate) and a reactive auxiliary by baking (constituent materials of coated layer are firmly bonded to powder base and the said constituent materials are mutually crosslinked to form complicated network structure) to give a make-up cosmetic containing the prepared coated powder.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平1-160907

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)6月23日

A 61 K 7/02

P-7306-4C

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 メークアップ化粧料

⑮ 特 願 昭62-319051

⑯ 出 願 昭62(1987)12月18日

⑰ 発 明 者 堀 野 政 章 神奈川県横浜市神奈川区高島台27番地の1 ポーラ化成工業株式会社横浜研究所内

⑱ 発 明 者 伊 藤 奈 美 神奈川県横浜市神奈川区高島台27番地の1 ポーラ化成工業株式会社横浜研究所内

⑲ 出 願 人 ポーラ化成工業株式会社 静岡県静岡市弥生町648番地

⑳ 代 理 人 弁理士 加藤 朝道 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

メークアップ化粧料

2. 特許請求の範囲

(1) 活性化された無機粉体基剤に撥水撥油剤と反応性助剤とから成る被覆層を焼付けて成る被覆粉体を含有することを特徴とするメークアップ化粧料。

(2) 活性化された無機粉体基剤に撥水撥油剤と油剤と反応性助剤とから成る被覆層を焼付けて成る被覆粉体を含有することを特徴とするメークアップ化粧料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、水、汗、皮脂等による化粧くずれ、化粧膜の浮きを生じないメークアップ化粧料に関するものである。

(発明の背景)

従来、一般に提供されているメークアップ化粧

料、特にルース状及び固型状メークアップ化粧料等に適用される顔料等の粉体は、通常、複合酸化物であり、それらは表面に水酸基を有し、又その水酸基の量は粉体の種類により異なっている。例えば、それらの一種たる酸化チタン中には反応性の弱い微量の水酸基又は加熱時発生水分分析でみられる吸着水が存在し、又含水酸化チタンは15～35重量%の含水率をもつ等に見られる様に、前記顔料等の粉体はそれらの種類によって表面の親水化度・親油化度に相違がみられ、又表面活性度の異なる各種粉体が混在する。更には①それらの微細表面の機械的衝撃力による粒子サイズの変化及び形状の変形の変化、或いは新生表面の発現(產生)等による表面活性化度の相違等からくる水或いは汗、皮脂等の分泌物による濡れ方の相違、更には②粉体の表面に不均一に弱い力で物理的に付着しない吸着された油剤の量や油剤のもつHLBの相違や製造過程での機械的衝撃力によるそれら油分の偏析等は、通常化粧膜の透明化或いは化粧膜のくずれや密着感不足の原因となっている。即

ち、従来の化粧料には、水、汗、皮脂による粉体への濡れ方の変化による粉体の屈折率の変化や粉体の凝集が生じ、化粧膜のくずれや化粧の浮きを生じるという欠点があった。

(従来の技術)

従来、この様な化粧料の欠点を改善する手段として以下の如き種々の方法及び化粧料が存在した。

- ①金属石ケン・界面活性剤で粉体を表面処理する方法
- ②粉体表面をレシチン又はN-ステアロイルレーグルタミン酸アルミニウムで表面処理する方法
- ③粉体表面にメチルハイドロポリシロキサンで被付け処理する方法
- ④アルコール化合物等で粉体表面を処理する方法
- ⑤特公開81-55481号公報に記載の「化粧用粉体と着色料を主たる成分として構成される化粧料において、弗素を含む重合体からなる撥水撥油剤で処理した化粧用粉体及び／又は着色料を配合し

る。

- ⑥粉体表面をレシチン又はN-ステアロイルレーグルタミン酸アルミニウムで表面処理する方法

肌への親和性が良くある程度の撥水性、撥油性はあるがそのレベルとしては低いものであると共に、レシチン等の表面処理剤が物理的に粉体に付着しているため、その化粧料の製造工程での機械力による強力な剪断力により表面処理剤が粉体から剥離しやすく、また化粧膜は水や汗等で透明化しやすく、皮脂に対しても化粧膜が油浮きする。

- ⑦粉体表面にメチルハイドロポリシロキサンで被付け処理する方法

メチルハイドロポリシロキサン等のシリコンオイルは撥水性は優れているが撥油性はかなり劣るものである。市場品である化粧料はこれらを粉体表面の水酸基と化学反応させたものであるが、実質的には未反応の水酸基、メチルハイドロポリシロキサンの水酸基の残留が多く、化学結合に関与するのは極僅かであり、実際的には撥水性にもや

たことを特徴とする化粧料」及び特公開81-48803号公報に記載の「化粧用粉体及び／又は着色料を主たる成分として構成される化粧料において、弗素系樹脂で表面処理した化粧用粉体及び／又は着色料を配合したことを特徴とする化粧料」

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、上記従来の技術には夫々次のような欠点が存在する。

- ①金属石ケン・界面活性剤で粉体を表面処理する方法

ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛等の金属石ケン処理した化粧料は、撥水性はあるが撥油性がない。その為に皮脂に対する耐脂性がなく、得られた化粧料は分泌される皮脂に対して容易にくずれる。界面活性剤の選択によっては撥水性もなくなる。耐脂性に関しては金属石ケンと同じである。

又それらは、粉体の表面に物理的に付着ないし吸着されたものであり、製法によっては不均一に付着ないし吸着したりし撥水性も劣る場合もある。

や劣り、撥油性は皆無とみてよい。

- ②アルコール化合物等で粉体表面を処理する方法
- 粉体表面の水酸基を保護する方法であるが、得られた化粧料は濡れによる透明化は改善されるが、肌への付着性が悪く化粧くずれを起こしやすい。

- ③特公開81-55481号公報、特公開81-48803号公報で得られた化粧料における表面処理された化粧用粉体は、粉体と表面処理剤との間の化学結合に関与するものは極僅かであり、撥水撥油性も劣る。又酸化チタンの様に水酸基のない顔料に関しては化学結合に関与するものは殆どなく撥水性・撥油性は全く劣るものであった。

即ち、本発明の主たる目的は上記従来の技術の欠点を解消し、水、汗、皮脂等による化粧くずれ、化粧膜の浮きを生じないメイクアップ化粧料を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明によれば、次のものにより上記目的を達成できる。

①活性化された無機粉体基剤に撥水撥油剤と反応性助剤とから成る被覆層を焼付けて成る被覆粉体(以下、被覆粉体Aという。)を含有することを特徴とするメークアップ化粧料。

②活性化された無機粉体基剤に撥水撥油剤と油剤と反応性助剤とから成る被覆層を焼付けて成る被覆粉体(以下、被覆粉体Bという。)を含有することを特徴とするメークアップ化粧料。

(好適な実施態様及び作用)

無機粉体基剤としては、無機原料、その他の無機粉体又はそれらの混合物を用いることができる。活性化された無機粉体基剤は、撥水撥油剤と反応性助剤の各々と(又は、撥水撥油剤と油剤と反応性助剤の各々と)反応を起こしやすくなる。このような無機粉体基剤の活性化手段としては、加熱処理、プラズマ処理、水熱反応等がある。活性化された無機粉体基剤には、必要に応じてアルカリ又は酸等によるエッチング又は官能基を導入し、撥水撥油剤と反応性助剤の各々と(又は、撥水撥油剤と油剤と反応性助剤の各々と)の反応を

更に起こしやすくすることもできる。

撥水撥油剤とは、撥水性と撥油性との両方の性質を共に合わせ持つものをいう。即ち、通常は親水性物にも親油性物にも親和性を有せず、また親水性物と親油性物との混合物にも親和性を有しないものをいう。具体的には、パーフロロアルキルシラン、パーフロロアルキルシラザン等のフッ素シラン、ウレタン結合を有するフッ素シラン、又はシリコンに一部フッ素を修飾したフッ素シラン等が挙げられる。これらの撥水撥油剤は活性化された粉体に対しては親和性を示す。

反応性助剤とは、撥水撥油剤とともに無機粉体基剤にコーティングされ焼付けされる場合、粉体基剤と反応して結合し撥水撥油剤の粉体基剤への結合を促進させ該結合を強力にするとともに、撥水撥油剤と反応して結合し粉体基剤への撥水撥油剤の結合(反応性助剤を介しての結合を含む)を促進させ、さらに粉体基剤に結合した撥水撥油剤同士間に充填され架橋作用により被覆層を緻密化し、また、さらに油剤を含んでコーティング・焼

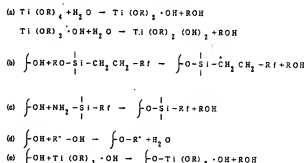
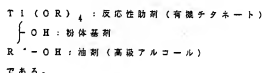
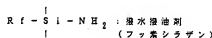
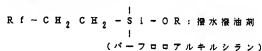
付けられる場合にあっては、粉体基剤と反応して結合し撥水撥油剤及び油剤の粉体基剤への結合を促進させ該結合を強力にするとともに、撥水撥油剤または油剤と反応して結合し粉体基剤への撥水撥油剤または油剤の結合(反応性助剤を介しての結合を含む)を促進させ、さらに粉体基剤に結合した撥水撥油剤同士間、撥水撥油剤と油剤間、油剤同士間に充填され架橋作用により被覆層を緻密化させるものをいう。

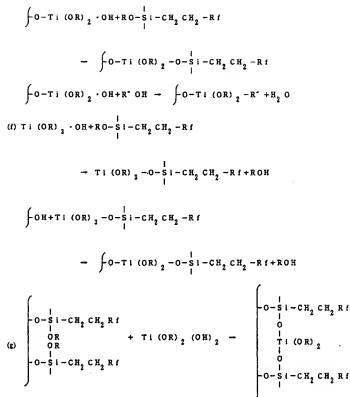
具体的には、有機チタネート、アルミニウムアルコレート、アルミニウムキレート、環状アルミニウムオリゴマー等が挙げられる。

撥水撥油剤、油剤及び反応性助剤の各々は、2倍以上の物質を混合して用いることもできる。

焼付けとは、被覆層構成物(撥水撥油剤と反応性助剤、又はそれらと油剤)と粉体基剤とを強力に結合させ、粉体基剤に結合した該被覆層構成物同士間に架橋を生じさせ複雑な網目構造を形成することをいう。焼付けは多種多様な反応により成されるが、そのうちの代表的な反応の一例を一つ

の官能基を例にとり次に示す。但し、





無機粉体基剤に授付けられた被覆膜は、撥水撥油剤に因り、撥水性及び撥油性を共に有する。

加熱処理等により表面活性化された無機粉体基剤は、無機粉体基剤表面が活性化し、固体酸・固体塩基点が明確化する。そのため、活性化された無機粉体基剤を被覆膜でコーティングすると、撥水撥油剤と反応性助剤（又は、撥水撥油剤と油剤と反応性助剤）の各々と無機粉体基剤の官能基および活性点との相互作用を高めることができる。従って、被覆膜は無機粉体基剤表面に良好に付着する。

無機粉体基剤に被覆膜を授付けた被覆粉体は、①撥水撥油剤と反応性助剤（又は、撥水撥油剤と油剤と反応性助剤）とから成る被覆膜構成物相互間の強固な結合と、②前記被覆膜構成物と無機粉体基剤の官能基及び活性点との相互作用と、③前記被覆膜構成物の無機粉体基剤への付着力ないし吸着力との相乗作用により、非常に強固な被覆膜を有する。無機粉体の表面活性化は加熱により容易に可能である。

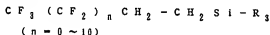
本発明に係わる被覆粉体 A、B に適用される無機顔料としては平均粒子径 0.01 ~ 10 μm のものが好ましく、酸化チタン、酸化亜鉛等の無機白色顔料、酸化鉄（赤褐色）、チタン酸鉄等の無機赤色顔料、黄酸化鉄、黄土等の無機黄色系顔料、マンゴバイオレット、コバルトバイオレット等の無機紫色系顔料、酸化クロム、水酸化クロム、コバルトチタン酸等の無機緑色系顔料、群青、紺青等の無機青色系顔料、酸チタンコーティッド雲母、酸化チタンコーティッドオキシ塩化ビスマス、オキシ塩化ビスマス、酸化チタンコーティッド硫酸バリウム、酸化チタンコーティッドタルク、魚鱗箔、着色酸化チタンコーティッド雲母等の真珠光沢顔料、アルミニウムパウダー、銅パウダー等の金属粉末顔料、が挙げられる。

その他の無機粉体としては平均粒子径 1.0 ~ 20 μm 程度のものが好ましく、化粧品に用いられるものであれば特に限定はなく、例えばタルク、カオリン、セリサイト、白雲母、合成雲母、金雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、パーミケユイ

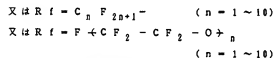
ト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、珪ソウ土、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、 $\alpha$ -酸化鉄、水和酸化鉄、シリカ、ハイドロキシアパタイト等の無機粉体、が挙げられるが、のびの軽さ、塩がりやすさ、ケーキング防止に著しい効果を得るためには球状のものを適宜選択して用いることが好ましく、その含有量は粉体基剤全量中1~30重量%程度がよい。(尚、これらを二種以上用いる場合は、予め粉砕機にてよく粉砕、混合、分散させておくことが好ましい。)

又、被覆粉体A、Bの撥水撥油剤に通用されるパーフロアルキルシラン、パーフロアルキルシラザン等のフッ素シランは次の一般式(1)、(2)に示される。

一般式(1)

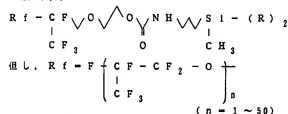


又は



またウレタン結合を有するフッ素シランは次式により示される。

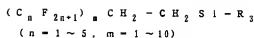
一般式(3)



R = 水素原子、フェニル基、水酸基又はアルコキシ基( $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $\text{OC}_4\text{H}_9$ )

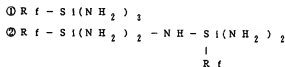
また、シリコンに一部フッ素を修飾したフッ素シランは次式により示される。

(以下余白)

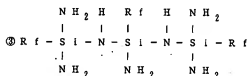


但し、 $\text{R}_3$  = 水素原子(H)、水酸基(OH)、アルコキシ基( $\text{OCH}_3$  ほか)、フェニル基( $\text{OC}_6\text{H}_5$ )

一般式(2)

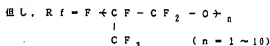


(①のDimer)

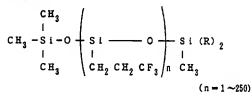


(①のTrimer)

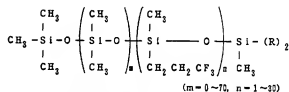
④ (①のOligomer)



一般式(4)



又は



但し、Rは前記一般式(3)のものと同様。

以上の一般式においては、直鎖構造のもののみならず分岐を有する構造のもの及び光学異性体も含まれる。

反応性剤の有機チタネートとしては、テトラ-イ-プロピルチタネート(TPT)、テトラ-*n*-ブチルチタネート(TBT)、ブチルチタネートダイマー(DBT)、テトラステアシルチタネート(TST)、トリエタノールアミンチタネート(TSAT)、

チタニウムアセチルアセテート(TAA)、チタニウムエチルアセチルアセテート(TEAA)、チタニウムラクテート(TLA)、テトラオクチレングリコールチタネート(OGT)、ジ-n-ブトキシエービス(トリエタノールアミナト)チタン、TBTポリマー(n=2~10)、TPTポリマー(n=10)等があり、アルミニウムアルコレートとしては、アルミニウムエチレート、アルミニウムイソプロピレート、モノsec-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムsec-ブチレート、アルミニウムキレートとしては、エチルアセチルアセテート-アルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセチルアセテート)、アルキルアセチルアセテートジイソプロピレート、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)等があり、環状アルミニウムオリゴマーとしては環状アルミニウムオキサライドイソプロピレート等がある。

油剤としては化粧品に適用できる原料油剤で水との親和性がなく撥水効果を有するものであれば

よく、スクワラン、流動パラフィン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス、オゾケライト、セレン、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレインイソステアリン酸、セチルアルコール、オレイルアルコール、2-オクチルドデシルミリステート、2-オクチルドデシルガムエステル、2-オクチルドデシルアビエテート、2-オクチルドデシルオレエート、イソプロピルミリステート、イソステアリン酸トリグリセリド、ヤシ油脂肪酸トリグリセリド、オリーブ油、アボガド油、ミツロウ、ミリスチルミリステート、オリカオイル、ミンク油、ラノリン等の各種炭化水素、高級脂肪酸、油脂類、高級アルコール、ロウ類などがそれぞれ選択して用いられる。

本発明に適用される被覆粉体A、Bにおいて、該となる無機粉体基剤に対する被覆層を構成する撥水撥油剤の重量組成は、無機粉体基剤を1とすると1:0.005~1:0.20、油剤の組成は1:0.005~1:0.10、無機粉体基剤1に対する

撥水撥油剤及び/又は油剤との混合物の場合は、1:0.005~1:0.20の範囲が各被覆粉体に共通にとられる。また、無機粉体基剤の前処理として、イソプロピルアルコール(以下、IPAという)、次いでアセトン、水等で無機粉体基剤を洗浄し乾燥することにより、無機粉体基剤表面の付着水やコンタミネーション(汚物)をとりのぞくことが好ましい。無機粉体基剤の活性化加熱温度は無機粉体基剤の構造的安定性等により異なるが、100~1000℃の範囲内で実施することが望ましい。

ここにおいて留意すべき点は、次の通りである。

- ①被覆層を構成する撥水撥油剤(又は、撥水撥油剤と油剤)の組成は、該となる無機粉体基剤の表面を完全に被覆するのに必要な範囲がとられることである。従って0.4%以下程度では充分でなく、20%を越えても品質に与える影響に大差なく、用いるメリットがない。
- ②活性化された無機粉体基剤に撥水撥油剤を単独

で焼付けた場合は、撥水撥油剤と無機粉体基剤との結合性は強固であるが、撥水撥油剤間の緻密性が非常に小さいか、なにもない状態であり、経時による濡れが進行するものであり好ましくないものではない。又無機粉体基剤を活性化(加熱等による)しないで上記と同様に行った場合、前述した状態が更に悪い状態になり、全く化被くずれ防止には関与しないものである。

③撥水撥油剤と反応性助剤と(又は、撥水撥油剤と油剤と反応性助剤と)から成る被覆層構成物を活性化(加熱処理等による)しない無機粉体基剤に単にコーティングした場合は、無機粉体基剤と前記被覆層構成物との結合性が殆どなく、化粧効果の持続性には何らよい効果をもたらさないものである。

④前記②、③等の無機粉体基剤を活性化(加熱処理等による)していない場合は、前記被覆層は無機粉体基剤表面に付着しない吸着しているのみであり、無機粉体基剤と前記被覆層構成物との間の相互作用がなく機械力、衝撃力、遠心力、剪断力

等により、無機粉体基剤表面からそれら被覆層構成物が容易に脱離しやすく、本発明の目的とするものは得られない。

本発明の各被覆粉体は、無機粉体基剤の表面活性化(加熱等による)、固体酸、固体塩基点の明確化を図り、必要に応じ官能基の導入又はエッチングを施し、適宜の形でそのような活性化された無機粉体基剤をコーティングし、焼付け処理することにより、(a)撥水撥油剤と反応性助剤と(又は、撥水撥油剤と油剤と反応性助剤と)の間の結合、(b)それら被覆層構成物と無機粉体基剤中の官能基及び活性点との相互作用、(c)更には付着力ないし吸着力との相乗作用により、非常に強靱な被覆膜を形成し本発明の目的とするものを得るものである。次の点にも留意すべきである。

⑤無機粉体基剤の活性化加熱温度は無機粉体基剤の種類により異なるが、それらが実質、分解しないで無機粉体基剤の特性が発揮出来る範囲ならば良く、好ましくは100～1000℃の範囲内である。加熱時間は前記した表面の活性化、固体酸・塩基

点が生ずる時間であるが、通常1～48時間である。1時間未満の場合には上述の加熱による効果が発揮されない場合が多い。

⑥焼付け温度は基本的には撥水撥油剤が分解、変質しないでかつ揮散しない沸点以下であれば良いが、油剤を併用する場合には油剤の変質、分解等が生じない温度が好ましい。通常は80～180℃の範囲内で通用出来る。焼付け時間は前記被覆層構成物間、及び無機粉体基剤と前記被覆層構成物の各々との間の複雑な結合反応を完結させる時間であるが、通常は1.5～48時間である。又これを越える焼付け時間は反応の完結性からみて必要性はなく、又これより短い時間では焼付けが不完全であり、目的とする被覆膜の強度と化粧効果は得られない。

本発明のメークアップ化粧料における被覆粉体A、Bの好ましい各含有量は、乳化タイプの場合1.0～40重量%、オイルゲルタイプの場合0.5～30重量%、プレスタイプの場合15～90重量%、ルースタイプの場合10～90重量%がとられる。ま

た、被覆粉体A、Bはフェースパウダー、パウダーアイシャドウ、ダスティングパウダー等のメークアップ化粧料として100重量%そのまま使用することもできる。

本発明に適用される被覆粉体A、Bを得る方法としては、以下の方法が好適である。

①無機粉体基剤の前処理工程、つまり無機粉体基剤をIPA、アセトン、精製水で洗浄した後乾燥して無機粉体基剤を得る工程は、本発明には必須でなく、好ましくは行った方がよい。これらの前処理を経た無機粉体基剤又は前処理無機粉体基剤を、加熱処理し、撥水撥油剤と反応性助剤と(又は、これらと油剤と)を有機溶媒中に溶解させた溶液中に混入し、攪拌、摩砕した後、有機溶媒を留去し焼付け処理し、目的とする被覆組成物を得る方法。

②好ましくは前処理した無機粉体基剤を用い、活性化加熱処理した無機粉体基剤をアルカリ溶液又は酸溶液中に浸漬、攪拌し、中性にした後乾燥する。次いでこの乾燥物を、撥水撥油剤と反応性助

剤と(又は、これらと油剤と)を溶解した有機溶媒中に混入し、攪拌、摩砕し有機溶媒を留去した後焼付け処理し、目的とする被覆粉体を得る方法。

③好ましくは前処理した無機粉体基剤を用い、雰囲気制御装置付きのプラズマ溶射装置を用いて処理した粉体を、撥水撥油剤と反応性助剤と(又は、これらと油剤と)を溶解させた溶液中に混入し、攪拌摩砕したのち有機溶媒を留去し焼付け処理を施し、目的とした被覆粉体を得る方法。

④好ましくは前処理した無機粉体基剤を用い、水熱反応を用いてアルカリ処理した無機粉体基剤を、無機粉体基剤が凝集又は凝結しない様に乾燥したのち、撥水撥油剤と反応性助剤と(又は、これらと油剤と)を溶解した有機溶媒中に混入し、攪拌、摩砕等をしたのち有機溶媒を留去し、更に焼付け処理を施し、目的とした被覆粉体を得る方法。

前記各工程において用いられる有機溶媒としてはキシレン、トルエン、ベンゼン、n-ヘキサン、ブタノール、酢酸エチル、メチルエチルケ



ン、メチルイソブチルケトン、石油エーテル、フロン112、フロン113、フロン12等が挙げられる。又方法②、方法④で用いられるアルカリとしてはアンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸カリウム等の炭酸化合物等が挙げられ、一方、方法②で用いられる酸としては、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸等の有機酸などが挙げられる。

次に本発明に適用される被覆粉体A、Bの製法についてさらに詳細に述べる。

#### 方法1

一種又は二種以上の無機粉体基剤(好ましくは、予めIPA、アセトン、水洗、乾燥の前処理をした粉体基剤、以下同様)100部を100～1000℃の範囲で1～48時間加熱処理したものを、有機溶媒100～800部に撥水撥油剤0.5～20部(又は、撥水撥油剤0.5～20部と油剤0.5～10部)と反応性助剤(撥水撥油剤1部に対して0.01～0.70

部(必要ならば適宜乾燥)し、無機粉体基剤を核として反応性助剤と撥水撥油剤(又は、それらと油剤)をコーティングし温度80～180℃にて1.5～48時間焼付け処理を行い、冷却又は常温付近に戻し、目的とする被覆粉体を得る。

#### 方法3

一種又は二種以上の無機粉体基剤100部をブラズマスプレー装置「ブラズマメイトN-30」を用いブラズマ電流50～500A、吐出圧力5～20kg/cm<sup>2</sup>、冷却水量1～5ℓ/min、キャリアガス0.2～3.0ℓ/min、ガスアフターフロー5～20秒、パウダーフィーダー1～15rpmで雰囲気制御装置付きの条件で処理したものを、有機溶媒100～800部に撥水撥油剤0.5～20部と反応性助剤(撥水撥油剤1部に対して0.01～0.70部)とを(又は、それらと油剤0.5～10部とを)溶解させた溶液に投入し、100℃以下にて1～48時間、混合、搅拌、摩砕した後、有機溶媒を留去(必要ならば適宜乾燥)し、無機粉体基剤を核として反応性助剤と撥水撥油剤(又は、反応性助剤

とを溶解させた溶液に投入し、100℃以下にて1～48時間、混合、搅拌、摩砕した後、有機溶媒を留去(必要ならば適宜乾燥)し、無機粉体基剤を核として反応性助剤と撥水撥油剤(又は、それらと油剤)をコーティングし温度80～180℃にて1.5～48時間焼付け処理を行い、冷却又は常温付近に戻し、目的とする被覆粉体を得る。

#### 方法2

一種又は二種以上の無機粉体基剤100部を100～1000℃の範囲で1～48時間加熱処理したものを0.1～14Nのアルカリ水溶液又は0.01～1Nの酸水溶液200～800部で1～24時間混合、搅拌、摩砕した後、pHが中性になるまで水洗をくり返し、乾燥後にて40～70℃で5～48時間乾燥する。この活性化された無機粉体基剤を、有機溶媒100～800部に撥水撥油剤0.5～20部(又は、撥水撥油剤0.5～20部と油剤0.5～10部)と反応性助剤(撥水撥油剤1部に対して0.01～0.70部)とを溶解させた溶液に投入し、100℃以下にて1～48時間、混合、搅拌、摩砕した後、有機溶媒を留

と撥水撥油剤と油剤)の混合物をコーティングし温度80～180℃にて1.5～48時間焼付け処理を行い、冷却または常温付近に戻し、目的とする被覆粉体を得る。

#### 方法4

一種又は二種以上の無機粉体基剤100gに対し水100～500gを加えスラリーにしオートクレープで、圧力1～10kg/cm<sup>2</sup>、温度10～100℃、導入ガス(アンモニア)0.2～1.0ℓ/minの条件で処理し、冷凍乾燥した無機粉体基剤を、有機溶媒100～800部に油剤0.5～10部と撥水撥油剤0.5～20部と反応性助剤(撥水撥油剤1部に対して0.01～0.70部)とを溶解させた溶液に投入し、100℃以下にて1～48時間、混合、搅拌、摩砕した後、有機溶媒を留去(必要ならば適宜乾燥)し、無機粉体基剤を核として撥水撥油剤と油剤と反応性助剤とをコーティングし、温度80～180℃にて1.5～48時間焼付け処理を行い、冷却又は常温付近に戻し、目的とする被覆粉体を得る。

上記の如くして得られた被覆粉体は撥水撥油度の高い原料と反応性助剤(又は、それらと油剤)とが、無機粉体基剤の加熱処理や焼付け処理による相互作用により強固に皮膜化されたもので構成されているため、無機粉体基剤が直接的に油分や水分等の影響をうけないものである。又、皮膜強度は既述の焼付け処理により増強されるため、粉砕力に対しても充分に耐えることができ、顔料等の粉体への濡れの変化がなく化粧くずれや化粧の浮きを完全に防止するものである。

又、熱量分析、微分熱量分析、示差熱分析及び加熱時に発生する水分の分析等の機器分析の結果からも、例えば撥水撥油剤の沸点よりもはるかに高い温度に被覆粉体の発熱ピークが示す熱分解点があることや、沸点の近くでの弱い付着又は結合による吸熱ピークが全く存在しないことから、明らかに強い化学結合を有しているものと推察する。

無機粉体基剤を被覆する被覆層は、無機粉体基剤の外周を完全に被覆し無機粉体基剤表面に密着

していれば良く、必ずしも均一な厚さで無機粉体基剤を被覆することまで必要とされない。

#### (実施例)

##### 実施例(1) パウダーファンデーション

セリサイト100部、IPA 350部を入れ60分間攪拌した後、次いでアセトン170部、更に精製水350部で洗浄し、40℃で3日間乾燥する。セリサイトを260℃にて電気炉で24時間加熱処理する。別にキシレン350部中にパーフロアルキルシラゼン(フッ素10個)8部とアルミニウムトリス(アセチルアセトネート)0.25部を溶解させた時に前記加熱処理後のセリサイトを注入し、ボールミルで10時間処理した後、キシレンを留去し乾燥した後、キューリングチャンバーを用い150℃にて12時間焼付け処理し粉砕して、本発明における被覆粉体たる撥水撥油処理セリサイトを得た。又、酸化チタンの場合は加熱温度500℃にて以下同様の処理工程を経て、本発明における被覆粉体たる撥水撥油酸化チタンを得た。

##### パウダーファンデーション

A) 撥水撥油セリサイト	53 部
撥水撥油酸化チタン	10
タルク	17
球状ケイ酸アルミニウム	4
香料	4
B) スクワラン	7.8
2-オクタチルデシルミリステート	4
香料	0.2

Aをヘンシェルミキサーで1分間混合した後、粉砕機で粉砕する。その粉砕物をヘンシェルミキサーに移しBを添加し10分間混合攪拌し取出しブローシフターで均質化したのち容器に充填して製品パウダーファンデーションとする。

##### 実施例(2) パウダーアイシャドウ

酸化チタン40部、白雲母30部、弁柄4部、球状シリカ16部をIPA 300部に入れ20分間攪拌した後、次いでアセトン200部で洗浄処理した後、更に精製水400部で3回洗浄処理し、60℃で2時間乾燥する。上記の乾燥した混合粉体を電気炉にて500℃で12時間加熱処理をする。別に用意してお

いた濃アンモニア水400部の中に前記乾燥混合粉体を注入し、24時間攪拌混合したのち、アンモニアを留去し乾燥させる。その乾燥物にテトライソプロピルチタネート4部、2-エチルヘキサノ酸セチル1部、パーフロアルキルシラゼン2%フロン溶液450部を注入し、10時間混合、摩砕した後、取出し、130℃にて12時間焼付け処理し、本発明における被覆粉体たる撥水撥油処理粉体を得た。

##### パウダーアイシャドウ

A) 実施例(2)の被覆粉体	88 部
チタンコーティッド雲母	5
B) ジメチルポリシロキサン	4.8
スクワラン	4.0
香料	0.2

Aをヘンシェルミキサーで1分間混合した後、粉砕機で粉砕する。その粉砕物をヘンシェルミキサーに移しBを添加し8分間混合攪拌したのち、取出し粉砕機で均質化した容器に入れて製品とする。

## 実施例(3) ファンデーション

A) 実施例(2)の被覆粉体	20.0部
ステアリン酸	1.0
セタノール	2.0
ジグリセリントリイソステアレート	3.0
ラノリン	1.0
スクワラン	10.0
活性剤	5.0
ブチルパラベン	0.1
BHT	0.1
B) グリセリン	6.0
増粘剤	1.5
精製水	49.3
C) 香料	1.0

AとBとを別々に溶解して80℃に保持しAにBを少しずつ添加し、充分に攪拌し乳化する。乳化が終了した時点でCを添加し、80℃で3分間攪拌し、水冷し40℃まで冷却し、取り容器に充填し製品とする。

## 実施例(4) パンケーキ

香料 0.5

Aをヘンシェルミキサーの中に入れ攪拌しながらBを入れ5分間攪拌した後、Cを加え2分間攪拌し、取出し、ブローシフターを通し容器につめて製品とする。

## 実施例(5)

A) 2-オクタチルドデシルオレート	4.0部
イソステアリン酸	13.8
ジグリセリントリイソステアレート	10.0
パーセリンオイル	5.0
ラノリン	15.0
メチルフェニルポリシロキサン	10.0
ヒマシ油	15.0
密ロウ	5.0
キャンデリラワックス	2.0
実施例(4)の被覆粉体	20.0

B) 香料 0.2

Aを80~85℃に加熱攪拌して脱泡しBを加え、成型器に充填し30℃まで空冷し、更に10℃まで冷却した後成型器より取出し、容器に入れて製品と

セリサイト50部、球状ケイ酸マグネシウム10部、酸化チタン20部、ケイソウ土10部、弁折5部、タルク4部をプラズマスプレー装置で、プラズマ電流300 A、吐出圧力10kg/cm<sup>2</sup>、冷却水量3.0ℓ/min、ヘリウムガス6.8±2.2ℓ/min、ガスアフローフロー10秒、Powder Feeder 3.5±2 rpmの条件で、水蒸気の雰囲気中で溶射したサンプルをパーフロロアルキルシラザン2%フロン液100部とパーフロロアルキルシラザン2部(F-4)とフロン200部、オレイン酸2部の混合液に注入し、5時間混合、摩砕し取出し、175℃で焼付け処理をし撥水撥油処理粉体を得る。

A) 実施例(1)の被覆粉体	20部
実施例(2)の被覆粉体	23部
実施例(4)の被覆粉体	40部
B) スクワラン	5
液体ラノリン	8
ジメチルポリシロキサン	4
C) 1, 3ブチレングリコール	8
エチルパラベン	0.2

する。

## (比較実験)

本発明の化粧料の被覆粉体と従来の化粧料組成物とを撥水撥油性の定性的評価により比較した。

## サンプル

- (ア) 本発明の実施例1の被覆粉体  
 (イ) 本発明の実施例2の被覆粉体  
 (ウ) 本発明の実施例4の被覆粉体  
 (エ) 特公開81-48803号公報記載の弗素系樹脂で表面処理した化粧用粉体  
 (オ) 特公開81-55481号公報記載の弗素を含有する重合体からなる撥水撥油剤で処理した化粧用粉体

(カ) 本発明の実施例1において焼付け処理をせずに得られたもの

## 実験方法

① サンプル(ア)~(カ)の各々20gを200 mℓのフロン113の中に分散させたものをマグネチックスターラーで30分間攪拌し、濾過乾燥したものを粉砕した。(無機粉体基剤表面に付着している表

面処理剤を除くための処理)

②サンプル(ア)～(カ)の各々を上記①の方法により処理して得た各々のうちの0.1gを共栓付き20mlの試験管に注入し、100回常温にて水で振とうし、2日後に更に100回水で振とうし、その2日後に評価する。振とうは水以外にスクワラン、オレイン酸の各々でも行った。

#### 実験結果

サンプル	水	スクワラン	オレイン酸
(ア)	◎	◎	◎
(イ)	◎	◎	◎
(ウ)	◎	◎	◎
(エ)	△	×	×
(オ)	△	×	×
(カ)	×	×	×

◎…粉体が気液界面に全部集合し、溶媒が透明である

○…粉体が気液界面に集合するが、一部試験管の底部に沈降し、溶媒は透明

55481号公報に記載の各々の実施例の通り、各処理粉体について表面処理を施した後、有機溶媒で洗浄すると該表面処理による物質の殆どが脱離し、各処理粉体に関し撥水性が極端にあるが、撥油性が全くない状態であることから、それらは殆どが単なる付着或いは一部吸着したものであり、粉砕工程で容易に脱離するものである。又、水を使用した場合には化粧の浮き、くずれがみられ、密着感を損うことも本発明者等により知見されたことである。

(官能評価)

サンプル

(A) 実施例(1)の化粧料

(B) 特公昭81-48803号公報の実施例(1)の化粧料

(C) 特公昭81-55481号公報の実施例(1)の化粧料

女性被験者20名が温度35℃、湿度80%RHにコントロールされた室にて下地クリームを塗し、サンプル(A)と(B)、(A)と(C)、(B)と(C)の組合せについて半顔ずつメークし、発汗後評価を行った結果は次の通りである。

△…粉体が気液界面に極端に存在し、大部分が試験管の底部に沈降し、一部粉体が溶媒に分散している

×…粉体の全てが沈降しているか、大部分が沈降し一部溶媒に分散している状態

尚、特公昭81-48803号公報の化粧料、特公昭81-55481号公報の化粧料においては、無機粉体基剤の水酸基のものが限定されている中で、無機粉体の表面活性度が極めて低い状態で水酸基との反応は殆どなく表面処理工程がなされている。①無機粉体基剤中の酸化チタンを含有する置母チタン、或いは酸化チタンに関してはその表面に殆ど官能基が存在しないこと、或いは②酸化チタンの中に極端に水酸基があったとしても、それらはその製造工程の中から非常に不活性になっているという知見を基に、特公昭81-48803号公報及び特公昭81-55481号公報に記載の各々の実施例を追試した結果、撥油性に関しては全く効果がみられなかった。

更に、特公昭81-48803号公報及び特公昭81-

	(A)	(B)	(C)
拡がりやすさ	8.8	7.0	6.8
肌への付着性	9.0	5.8	6.0
密着感	8.9	6.0	6.0
つきの均一性	9.0	5.5	5.5
化粧の浮き	9.9	4.8	4.9
化粧のくずれ	9.8	5.0	5.2
総合評価	9.6	5.5	5.8

脂性肌、脂性乾燥肌の女性パネラー58名を対象とした1ヶ月間の官能評価の結果を示す。

	(A)	(B)	(C)
拡がりやすさ	8.5	5.7	5.5
肌への付着性	8.9	4.9	5.0
密着感	9.0	5.5	5.3
つきの均一性	9.0	5.0	5.2
化粧の浮き	9.8	3.5	3.8
化粧のくずれ	9.8	4.0	4.2
総合評価	9.4	4.8	4.8

昭和63年6月23日

以上、本発明の化粧料は従来の化粧料に較べ顕著な効果を奏する。

(発明の効果)

本発明の化粧料は、主として撥水撥油剤と反応性助剤から成る被覆層を無機粉体基剤に施付けた被覆粉体を含む。該被覆粉体の被覆層は撥水性及び撥油性を共に有するのみならず、非常に強靱であり無機粉体基剤に強力に結合するため撥水性及び撥油性が容易に損われない。従って、本発明の化粧料は、水、汗、皮脂等による化粧膜の透明化、化粧くずれ、化粧膜の浮きが長時間生じない。

出願人 ポーラ化成工業株式会社  
代理人 弁理士 加藤 朝道 (外1名)

特許庁長官 吉田 文毅 殿

# 1 事件の表示

昭和62年特許願第319051号  
(昭和62年12月18日出願)

# 2 発明の名称

マークアップ化粧料

# 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住所 静岡市弥生町648番地  
名称 ポーラ化成工業株式会社  
代表者 鈴木 常司

# 4 代理人

住所 平105 東京都港区西新橋1丁目12番8号  
西新橋中ビル5階  
電話(03)508-0295  
氏名 (8081)弁理士 加藤 朝道 (外1名)

# 5 補正命令の日付 自発

# 6 補正により増加する発明の数 なし

# 7 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の部



## 8 補正の内容

(1) 明細書の発明の詳細な説明の欄を次のとおりに補正する。

(1) 第9頁第12行の「…オリゴマー」の後に「、有機シリケート」を挿入する。

(2) 第10頁第13行「(C) …ROH」の行末の「ROH」を「NH<sub>3</sub>」に訂正する。

(3) 第18頁第17行の「…イソプロピレート等」の後に「があり、有機シリケートとしては、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエチキシラン、ビニルトリス(2-メトキシエチル)シラン、3-グルドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエチキシラン等」を挿入する。

(4) 第19頁第4行の「オレインイソステアリン

酸」を「オレイン酸、イソステアリン酸」に訂正する。

(5) 第20頁第1行の「及び又は」を「と」に訂正する。

(6) 第35頁第10行の「オレイン酸」の前に「アルミニウムイソプロピレート1.5部、」を挿入する。